

УДК 620.193.2

DOI: 10.15587/1729-4061.2017.108908

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ХЛОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И ЧУГУНА

**А. М. Панчева**Кандидат технических наук, ассистент  
Кафедра охраны труда и окружающей среды\***А. М. Резниченко**

Кандидат технических наук\*\*

E-mail: reznichenko@nuczu.edu.ua

**Н. Н. Мирошниченко**

Кандидат технических наук

Кафедра интегрированных технологий,  
процессов и аппаратов\*

E-mail: d\_tasha@ukr.net

**А. Л. Синческул**

Кандидат технических наук

Кафедра химической технологии  
неорганических веществ, катализа и экологии\*

E-mail: als-train@ukr.net

**А. И. Пилипенко**

Кандидат технических наук

Кафедра технической электрохимии\*

E-mail: opilipenko1984@gmail.com

**В. М. Лобойченко**

Кандидат химических наук,

доцент, старший научный сотрудник\*

E-mail: loboichenko@nuczu.edu.ua

\*Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

ул. Кирпичева, 2, г. Харьков, Украина, 61002

\*\*Кафедра охраны труда и

техногенно-экологической безопасности

Национальный университет гражданской защиты Украины

ул. Чернышевская, 94, г. Харьков, Украина, 61023

Досліджений вплив концентрації іонів хлору і температури оборотної води на процес корозійного руйнування вуглецевої сталі і сірого чавуну. Встановлено, що збільшення концентрації хлорид-іонів обумовлює зміщення величин стаціонарних потенціалів сталі і чавуну в область негативних значень і зменшує область пасивного стану зазначених сплавів. В результаті проведених досліджень встановлено, що обладнання, виготовлене з сталі Ст. 3 і чавуну СЧ 18-36, можна використовувати в оборотній воді з рН=12, що містить до  $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{NaCl}$  при температурі не більше  $40^\circ \text{C}$

**Ключові слова:** оборотна вода, корозійний процес, хлорид-іони, поляризаційна залежність, пітинг, оксидно-гідроксидні плівки

Исследовано влияние концентрации ионов хлора и температуры оборотной воды на процесс коррозионного разрушения углеродистой стали и серого чугуна. Показано, что увеличение концентрации хлорид-ионов обуславливает сдвиг значений стационарных потенциалов стали и чугуна в область отрицательных значений и уменьшает область пассивного состояния указанных сплавов. В результате проведенных исследований установлено, что оборудование, изготовленное из стали Ст. 3 и чугуна СЧ 18-36, можно эксплуатировать в оборотной воде с рН=12, содержащей до  $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{NaCl}$  при температуре не более  $40^\circ \text{C}$

**Ключевые слова:** оборотная вода, коррозионный процесс, хлорид-ионы, пассивность, поляризационная зависимость, питтинг, оксидно-гидрооксидные пленки

## 1. Введение

В системах оборотного водоснабжения барометрических конденсаторов предприятий, производящих хлор и гидрооксид натрия методом электролиза, основную минерализацию воды определяют ионы  $\text{Cl}^-$ . В оборотной воде предприятий хлорного производства, работающего по бессточной схеме, содержание хлоридов составляет до 80 % общего солесодержания воды.

Основными конструкционными материалами систем оборотного водоснабжения являются углеродистая сталь марки Ст.3 и серый чугун марки СЧ 18-36. Это обусловлено их невысокой стоимостью, которая сочетается с хорошими технологическими свойствами. Из углеродистой стали и чугуна часто изготавливают элементы трубопроводов, теплообменников, решеток, градирен.

По отношению к черным металлам хлорид-ионы относятся к числу наиболее агрессивных. Агрессивность

хлорид-ионов объясняется способностью к адсорбции. При этом происходит вытеснение кислорода с поверхности металла, что приводит к нарушению сплошности защитной пленки и увеличивает скорость его коррозии.

Объем оборотных вод предприятий химической промышленности, в частности производства хлора, составляет сотни тысяч кубических метров. Основной расход оборотной воды происходит из-за ее естественного испарения и необходимости периодического сброса части воды вследствие накопления примесей сверх допустимых пределов. Примеси вызывают повышенную минерализацию воды, которая обуславливает ускоренное коррозионное разрушение металлических материалов охлаждающих систем. Создание замкнутых циклов оборотного водоснабжения, способных работать на воде повышенной минерализации, позволит решить следующие задачи:

- 1) уменьшить затраты, связанные с процессами сброса и компенсации большого объема вод, что позволит снизить экологическую нагрузку на окружающую среду;
- 2) снизить затраты на ремонт и замену оборудования вследствие коррозионного разрушения.

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Литературные данные о коррозионной агрессивности хлорид-ионов в водных растворах по отношению к черным металлам весьма многочисленны [1–10]. Большинство исследований в данном направлении проведено для легированных сталей. Исследования коррозии углеродистых сталей выполнены в различных средах или с использованием сплавов, содержащих различное количество углерода или другие примеси. Данные по коррозионной стойкости серого чугуна в воде с повышенным содержанием хлоридов отсутствуют.

Например, в работе [1] проведено исследование по изучению влияния NaCl на коррозию стали в растворах, содержащих  $H_2S$ . Установление парциального вклада хлорид-ионов на коррозию стали в данном случае невозможно из-за низкого значения pH сероводородсодержащих растворов.

Исследования коррозии мягкой стали, проведенные в [2], сопровождались изменением pH воды вследствие взаимодействия продуктов коррозии с компонентами раствора. Данные работы [3] получены в результате исследования коррозии образцов в морской атмосфере. Хотя коррозионный процесс в данном случае протекает в пленке конденсата, использовать эти данные для оборотных циклов нельзя. Коррозия в объеме раствора отличается от коррозии в тонком слое раствора при атмосферной коррозии.

Питтинговая коррозия стали, исследованная в пластовых водах [4], помимо хлорид-ионов, обусловлена наличием сульфат-, гидрокарбонат- и сульфид-ионов. Данные исследования [5] относятся к коррозии стали в нейтральных растворах хлорида натрия. Измерения pH среды в данной работе не проводились, что не позволяет распространить ее результаты на оборотные воды с постоянным значением pH.

В работе [6] исследован процесс коррозии нержавеющей стали в соленой воде с щелочным значением pH. Авторы установили, что повышение pH воды приводит к снижению скорости коррозии. Результаты относятся

к исследованию локальной коррозии сварных швов и их нельзя использовать для оценки коррозионного поведения материала в объеме изделия.

Исследованию межкристаллитной коррозии сложных хромо-никелево-молибденовых сталей посвящена работа [7]. В работе приведены данные о склонности аустенитных сталей к межкристаллитной, щелевой и питтинговой коррозии, а также проведено сравнение сталей одного класса с разным составом. Коррозионная среда – морская вода, минерализация которой обусловлена наличием не только хлорид-ионов. Поэтому использовать эти результаты для оценки коррозии черных металлов в оборотной воде некорректно.

Данные исследования [8] показывают, что увеличение концентрации хлорид-ионов приводит к ухудшению защитных свойств пассивной пленки легированной хромоникелевой стали. Авторы полагают, что оно вызвано превращением гидроксида железа в растворимый оксихлорид железа. Коррозионный процесс исследован в кислых растворах (pH=2), а оборотные воды имеют нейтральное или слабощелочное значение pH. Это же относится к данным исследования [9], где в качестве коррозионной среды использовался раствор  $FeCl_3$ , который является сильным окислителем и в оборотных водах отсутствует.

Примесь хлорида натрия в растворах серной кислоты вызывает появление питтинговой коррозии хромоникелевой стали, причем повышение содержания примеси ускоряет рост активных и инициирует возобновление роста пассивных питтингов [10]. Исследования проведены в растворах серной кислоты с использованием образцов из легированной стали, что не характерно для систем оборотного водоснабжения.

Таким образом, коррозионная агрессивность хлорида натрия в специфических условиях работы систем оборотного водоснабжения освещена недостаточно. Недостаточно освещено и влияние ионов  $Cl^-$  на коррозионное поведение углеродистой стали и серого чугуна в технической воде при повышенных температурах (40–70 °C) и щелочном значении pH. Не имеется достаточно сведений о коррозионном поведении черных металлов в такой воде в зоне ватерлинии. Такие экспериментальные данные необходимы для разработки нового метода защиты конструкционных материалов систем оборотного водоснабжения. Этот метод основан на формировании пассивных пленок на поверхности черных металлов при добавлении в оборотную воду гидроксида натрия [11].

## 3. Цель и задачи исследования

Цель работы заключалась в исследовании влияния параметров оборотной воды (концентрации ионов хлора и температуры) на скорость и характер коррозионного разрушения углеродистой стали и серого чугуна.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- изучить влияние ионов хлора на коррозию черных металлов в оборотной воде с pH=12 и определить границу концентрации NaCl, при которой исследуемые металлы обладают коррозионной стойкостью, допустимой для оборотных циклов водоснабжения;
- изучить влияние температуры оборотной воды на скорость и характер коррозии стали и чугуна в обо-

ротной воде с фиксированной концентрацией NaCl и значением pH.

#### 4. Методика исследования коррозии серого чугуна и углеродистой стали в оборотной воде

Подготовку образцов проводили по общепринятой схеме [12]. Образцы шлифовали лепестковым наждачным кругом и полировали войлочным кругом с использованием хромовой пасты. Далее образцы обезжиривали щелочным раствором, промывали дистиллированной водой и просушивали. Образцы подвешивали на стеклянные крючки и помещали в колбы объемом 1 л с коррозионной средой. Испытания проводили на образцах, изготовленных из углеродистой стали марки Ст.3 размером 40×25×3 мм и серого чугуна марки СЧ 18-36 диаметром 30 мм и толщиной 2–3 мм.

Исследования проводили при температуре растворов 22 °С. pH раствора контролировали каждые сутки и при необходимости проводили его корректировку. Изменение массы образцов определяли путем их взвешивания на весах марки ANG 200. Исследования по установлению влияния температуры воды на коррозию черных металлов проводили, используя термостат марки UTU-4. Характер коррозионного разрушения металла оценивали визуально и при помощи лупы с увеличением в 8–12 раз. Продолжительность испытаний – 550 ч. Скорость коррозии образцов оценивали по значению массового показателя  $k_m$  (г·(м<sup>2</sup>·ч)<sup>-1</sup>).

Электрохимические исследования проводили, используя потенциостат IPC-PrO. Ячейка для исследований представляла собой U-образный сосуд из стекла, в котором анодное и катодное пространства были разделены стеклянной диафрагмой. В качестве вспомогательного электрода применяли платину. Электродные потенциалы измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Для исследований использовали цилиндрические образцы стали марки Ст3 и чугуна марки СЧ 18-36 диаметром и длиной 10 мм. Рабочей поверхностью служил торец образца. Перед опытом образцы выдерживали в растворе в течении 30 мин. Значения тока на поляризационных зависимостях фиксировали после выдержки электрода при заданном потенциале в течении 5 мин. В результате поляризационных измерений определяли стационарный потенциал  $E_{ст}$ , потенциал питтингообразования  $E_{пит}$ , область пассивного состояния  $\Delta E$  исследованных образцов.

Обработку результатов проводили, используя программный продукт Origin 7.5. Аппроксимация экспериментальных данных в программе проводится с использованием полиномиальной функции третьей степени.

#### 5. Результаты исследования коррозии стали Ст3 и чугуна СЧ 18-36 в оборотной воде

##### 5.1. Влияние концентрации ионов хлора на коррозию стали и чугуна

Результаты весовых испытаний влияния концентрации NaCl на скорость коррозии углеродистой стали и серого чугуна в оборотной воде с pH=12 показаны на рис. 1. Исходя из полученных данных, можно ска-

зать, что надежное замедляющее действие NaOH при pH=12 проявляется в растворе с концентрацией NaCl до 10 г·л<sup>-1</sup>. С увеличением концентрации более 10 г·л<sup>-1</sup> массовый показатель коррозии исследуемых металлов  $k_m$  становится больше 0,1 г·(м<sup>2</sup>·ч)<sup>-1</sup>. Балл коррозионной стойкости исследованных металлов равен 6, то есть они относятся к группе пониженностойких. Характер коррозии для образцов, испытываемых в объеме раствора – общий, для образцов, испытанных в зоне ватерлинии – язвенный.

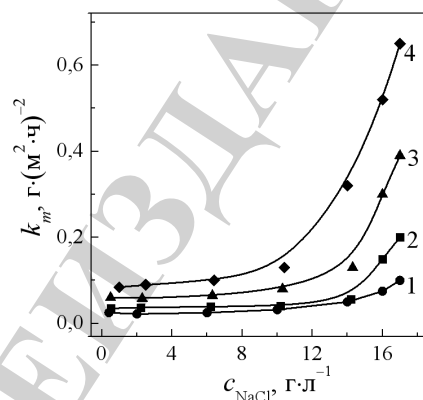


Рис. 1. Влияние концентрации NaCl на скорость коррозии стали Ст.3 и чугуна СЧ 18-36 в оборотной воде при pH=12 и температуре 22 °С: 1 – Ст.3 в объеме электролита; 2 – Ст.3 в зоне ватерлинии; 3 – СЧ 18-36 в объеме электролита; 4 – СЧ 18-36 в зоне ватерлинии

Исследовано влияние концентрации NaCl на электрохимическое поведение чугуна СЧ 18-36 (рис. 2) в оборотной воде при pH=7, а также чугуна СЧ 18-36 и стали Ст.3 в оборотной воде с pH=12 (рис. 3). Анализ хода анодных кривых, полученных в воде при pH=7, показывает, что чугун находится в активном состоянии. Активное состояние чугуна не зависит от концентрации NaCl. Наклон поляризационных кривых увеличивается с повышением концентрации NaCl. Это свидетельствует об активации анодного процесса ионами хлора.

С повышением концентрации NaCl  $E_{ст}$  чугуна сдвигается в отрицательную сторону значительно больше, чем  $E_{ст}$  углеродистой стали. Сдвиг  $E_{пит}$  в отрицательную сторону уменьшает область пассивного состояния чугуна с 0,58 до 0,12–0,25 В, а углеродистой стали – с 0,7 до 0,2 В. Эти данные показывают, что на стали образуются более надежные защитные пленки. Область пассивного состояния на анодных кривых, снятых в средах с pH=12, существует для растворов с концентрацией NaCl до 10 г·л<sup>-1</sup>. При  $c_{NaCl}=16,5$  г·л<sup>-1</sup> область пассивного состояния минимальна, а при 20 г·л<sup>-1</sup> – отсутствует. Наличием пассивного состояния при  $c_{NaCl}<10$  г·л<sup>-1</sup> объясняется уменьшение скорости коррозии углеродистой стали и чугуна при анодном контроле процесса. Таким образом, результаты электрохимических исследований подтвердили и объяснили результаты весовых испытаний: эффективный ингибирующий эффект NaOH при pH=12 наблюдается только в растворе с концентрацией NaCl до 10 г·л<sup>-1</sup>.

На всех анодных поляризационных кривых при pH=12 имеется область пассивного состояния. Значения стационарного потенциала  $E_{ст}$ , потенциала

питтингообразования  $E_{\text{пнт}}$  и протяженность области пассивного состояния  $\Delta E$  зависят от концентрации хлорида натрия в оборотной воде (табл. 1).

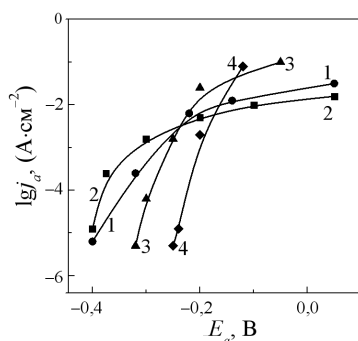


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые чугуна СЧ 18-36 в воде с pH=7.  $c_{\text{NaCl}}$ , г·л<sup>-1</sup>: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 6,6; 4 – 10,0

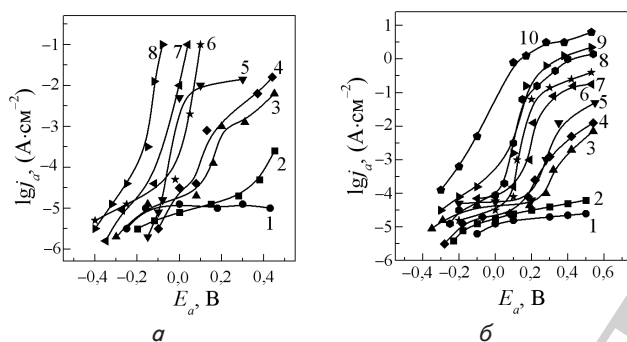


Рис. 3. Влияние pH на анодные поляризационные зависимости: а – поляризационные зависимости стали Ст.3 в воде с pH=12.  $c(\text{NaCl})$ , г·л<sup>-1</sup>: 1 – 0; 2 – 0,165; 3 – 0,195; 4 – 1,0; 5 – 1,65; 6 – 5,0; 7 – 6,6; 8 – 9,9; б – поляризационные зависимости чугуна СЧ 18-36 в воде с pH=12.  $c_{\text{NaCl}}$ , г·л<sup>-1</sup>: 1 – 0; 2 – 0,165; 3 – 0,195; 4 – 1,0; 5 – 1,65; 6 – 5,0; 7 – 6,6; 8 – 9,9; 9 – 16,5; 10 – 20,0

Таблица 1

Влияние концентрации NaCl на основные электрохимические характеристики анодного процесса на чугуне и стали в оборотной воде с pH=12

Металл	$c_{\text{NaCl}}$ , г·л <sup>-1</sup>	$E_{\text{ст}}$ , В	$E_{\text{пнт}}$ , В	$\Delta E$ , В
СЧ 18-36	0,000	-0,25	0,70	1,00
СЧ 18-36	0,165	-0,25	0,24	0,49
СЧ 18-36	0,495	-0,30	0,28	0,58
СЧ 18-36	1,000	-0,30	0,08	0,38
СЧ 18-36	4,950	-0,25	-0,10	0,25
СЧ 18-36	6,600	-0,40	-0,28	0,12
СЧ 18-36	9,900	-0,40	-0,15	0,25
Ст.3	0,000	-0,11	0,60	0,70
Ст.3	0,165	-0,12	0,60	0,70
Ст.3	0,495	-0,15	0,27	0,42
Ст.3	1,000	-0,12	0,15	0,30
Ст.3	1,650	-0,12	0,24	0,36
Ст.3	4,950	-0,13	0,14	0,34
Ст.3	9,900	-0,15	0,10	0,20
Ст.3	16,500	-0,15	-0,10	отсутствует

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что скорость коррозии стали ( $k_m=0,08$  г/м<sup>2</sup>ч) и серого чугуна ( $k_m=0,10$  г/м<sup>2</sup>ч) в оборотной воде с  $c_{\text{NaCl}}=10$  г·л<sup>-1</sup> и pH=12 не превышает скорость коррозии этих металлов в оборотной воде с  $c_{\text{NaCl}}=1$  г·л<sup>-1</sup> и pH=7.

## 5. 2. Влияние температуры воды на коррозию стали и чугуна

Температура горячей воды, поступающей на градирню оборотного цикла, должна быть не выше 35 °С, а охлажденной – не выше 20 °С [12]. В летний период в силу различных причин эти значения могут превышать регламентные нормы на 10–20 °С. Поэтому была изучена коррозия стали и чугуна в открытых оборотных системах при температурах 20–60 °С. Исследования проведены в оборотной воде с  $c_{\text{NaCl}}=1,17$  г·л<sup>-1</sup> при pH=7 и в воде с  $c_{\text{NaCl}}=5,85$  г·л<sup>-1</sup> при pH=12. Результаты испытаний приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Влияние температуры на скорость коррозии стали и чугуна в воде с  $c_{\text{NaCl}}=1,17$  г·л<sup>-1</sup> при pH=7

Металл	Место испытаний	$t$ , °С	$k_m$ , г·(м <sup>2</sup> ·ч) <sup>-1</sup>	Характер коррозии
Ст.3	в объеме раствора	20	0,0080	пятнами
Ст.3	в объеме раствора	60	0,1330	пятнами
Ст.3	в зоне ватерлинии	20	0,1860	язвенная
Ст.3	в зоне ватерлинии	60	0,3500	язвенная
СЧ 18-36	в объеме раствора	20	0,0130	равномерная
СЧ 18-36	в объеме раствора	60	0,1290	пятнами
СЧ 18-36	в зоне ватерлинии	20	0,1780	пятнами
СЧ 18-36	в зоне ватерлинии	60	0,4446	пятнами

Повышение температуры до 40 °С приводит к увеличению скорости коррозии в 2–4 раза. При температурах 50–60 °С скорость коррозии, особенно в зоне ватерлинии, становится значительной. Поэтому при эксплуатации оборотной системы температуру воды не следует поднимать выше 40 °С.

Следует отметить, что скорость коррозии углеродистой стали и чугуна при pH=12 даже в минерализованной воде с концентрацией 5,85 г·л<sup>-1</sup> NaCl при всех температурах, как правило, не превышает скорость коррозии этих металлов в оборотной воде с  $c_{\text{NaCl}}=1,2$  г·л<sup>-1</sup> при pH=7. Для объяснения этих закономерностей получены анодные кривые углеродистой стали и серого чугуна при разных температурах в исследуемых растворах (рис. 4, 5).

С повышением температуры в минерализованной воде при pH=12 область пассивного состояния уменьшается на углеродистой стали с 0,3 до 0,1 В, на чугуне – с 0,25 до 0,05 В. Зависимости, полученные при более высоких температурах, сдвигаются в сторону более отрицательных потенциалов. Это свидетельствует о меньшей поляризации анодного процесса и объясняет увеличение скорости коррозии стали и чугуна с повышением температуры.

В минерализованной воде при pH=7 и концентрации 1,17 г·л<sup>-1</sup> NaCl на анодных кривых при всех температурах область пассивного состояния отсутствует (рис. 5).



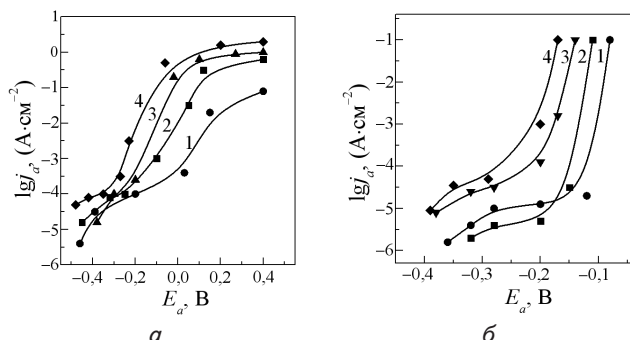


Рис. 4. Влияние температуры воды на анодные поляризационные зависимости: а – поляризационные зависимости стали Ст.3;  $t, ^\circ\text{C}$ : 20(1); 40(2); 50(3); 60(4).  $c_{\text{NaCl}}=5,85 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $\text{pH}=12$ ; б – поляризационные зависимости чугуна СЧ 18-36;  $t, ^\circ\text{C}$ : 1 – 20; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60.  $c_{\text{NaCl}}=5,85 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $\text{pH}=12$

Таблица 3

Влияние температуры на скорость коррозии углеродистой стали Ст.3 и чугуна СЧ18-36 в воде с  $c_{\text{NaCl}}=5,85 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  при  $\text{pH}=12$

Металл	Место испытаний	$t, ^\circ\text{C}$	$k_m, \text{г}\cdot(\text{м}^2\cdot\text{ч})^{-1}$	Характер коррозии
Ст.3	в объеме электролита	20	0,0120	пятнами
Ст.3	в объеме электролита	40	0,0483	пятнами
Ст.3	в объеме электролита	50	0,0850	пятнами
Ст.3	в объеме электролита	60	0,0905	пятнами
Ст.3	в зоне ватерлинии	20	0,0636	пятнами
Ст.3	в зоне ватерлинии	40	0,1413	пятнами
Ст.3	в зоне ватерлинии	50	0,1706	пятнами
Ст.3	в зоне ватерлинии	60	0,3225	пятнами
СЧ 18-36	в объеме электролита	20	0,0106	равномерная
СЧ 18-36	в объеме электролита	40	0,0453	равномерная
СЧ 18-36	в объеме электролита	50	0,1241	равномерная
СЧ 18-36	в объеме электролита	60	0,0807	равномерная
СЧ 18-36	в зоне ватерлинии	20	0,1067	пятнами
СЧ 18-36	в зоне ватерлинии	40	0,1321	пятнами
СЧ 18-36	в зоне ватерлинии	50	0,1813	пятнами
СЧ 18-36	в зоне ватерлинии	60	0,3073	пятнами

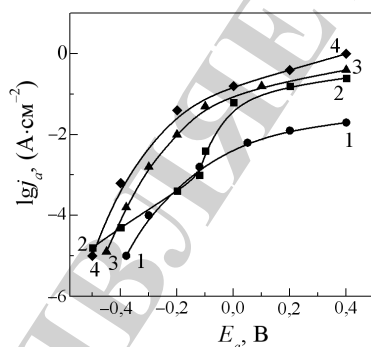


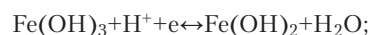
Рис. 5. Влияние температуры воды на анодные поляризационные зависимости стали.  $t, ^\circ\text{C}$ : 1 – 20; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60.  $c_{\text{NaCl}}=1,17 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $\text{pH}=7$

С повышением температуры анодные кривые стали сдвигаются в сторону отрицательных потенциалов, что также свидетельствует об уменьшении поляризации анодного процесса. Вероятно, в этом случае

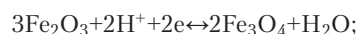
скорость коррозии металла будет определяться поступлением кислорода к катодным участкам. Лимитирующей стадией коррозионного процесса становится диффузия деполяризатора к катодным участкам.

## 6. Обсуждение результатов исследования коррозии стали Ст3 и чугуна СЧ 18-36

Защитное действие гидроксида натрия связано с образованием на поверхности стали и чугуна оксидных пленок, которые переводят металл в пассивное состояние. В щелочных средах на поверхности сплавов железа более вероятным является образование смешанных оксидно-гидрооксидных пленок. Формирование чисто гидрооксидных пленок маловероятно, так как образующийся в щелочи рыхлый и пористый осадок гидроксидов железа, слабо связанный с металлом, не может являться причиной пассивации. Формирование защитного слоя происходит по следующей схеме: в раствор переходят ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , которые вступают в реакцию с ионами  $\text{OH}^-$  и образуют осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Осадок подвергается дальнейшему анодному окислению, причем образуется плотный слой оксида. При анодной поляризации в области потенциала питтингообразования на металле образуется  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , количество которого зависит от числа питтингов, образованных под действием  $\text{Cl}^-$ -ионов. При обратной поляризации до потенциала  $(-0,6) \text{ В}$   $\text{Fe}(\text{OH})_3$  превращается в  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Количество  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  зависит от концентрации  $\text{NaCl}$ . При малых концентрациях  $\text{NaCl}$  в области потенциалов  $(-0,3) - (-0,5) \text{ В}$  на катодной и анодной кривых наблюдаются пики. Согласно диаграмме Пурбе, эти пики соответствуют реакциям:



$$E^0 = 0,271 - 0,059 \text{pH}; \quad (1)$$



$$E^0 = 0,221 - 0,059 \text{pH}. \quad (2)$$

При концентрации  $\text{NaCl}$  более  $9,9 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  в растворе с  $\text{pH}=12$  потенциал питтингообразования стали сдвигается в отрицательную сторону. При этом уменьшается область пассивного состояния. При концентрации  $\text{NaCl}$ , равной  $16,5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , эта область отсутствует, то есть поверхность находится в активном состоянии.

Причиной активации железа в присутствии ионов хлора является их внедрение в поверхностный оксид. Активация железа ионами хлора связана с их внедрением в решетку  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с образованием структуры замещения [13]. Хлор при замещении кислорода ведет себя как донор, образуя центр с положительным эффективным зарядом. Это приводит к появлению эквивалентного количества свободных электронов в оксиде и увеличению скорости растворения железа благодаря облегчению переноса заряда и вещества через поверхностный слой.

Результаты адсорбционных исследований показывают, что на поверхности металла образуется фазовая оксидная пленка, способная адсорбировать ионы хлора [14]. Повышение адсорбции  $\text{Cl}^-$ -ионов наблюдается

при тех значениях pH, когда реализуется защитное действие  $\text{OH}^-$ -ионов, которое обусловлено образованием  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с развитой поверхностью. По мере повышения pH количество адсорбированных ионов хлора растёт, что связано с увеличением толщины гидрооксидных плёнок за счёт уменьшения их растворимости. Наличие пороговой концентрации NaCl, при которой наблюдается резкая активация анодного процесса, обусловлено достижением градиента концентрации, при котором возможна диффузия  $\text{Cl}^-$ -ионов к поверхности металла через защитные слои.

## 7. Выводы

1. Исследовано влияние концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  на скорость и характер коррозионного разрушения углеродистой стали марки Ст.3 и серого чугуна марки СЧ 18–36 в оборотной воде. Показано, что повышение концентрации NaCl обуславливает сдвиг стационарных потенциалов чугуна и стали в отрицательную сторону, причем для первого сплава этот эффект более выражен. Сдвиг величины  $E_{\text{пит}}$  в отрицательную сто-

рону уменьшает область пассивного состояния чугуна с 0,58 до 0,12–0,25 В, а углеродистой стали – с 0,7 до 0,2 В. Эти подтверждает то, что на стали образуются более устойчивые пассивные плёнки. Область пассивного состояния черных металлов при pH=12 существует для растворов с концентрацией NaCl до  $10 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ . При  $c_{\text{NaCl}}=16,5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  область пассивного состояния практически отсутствует. Эффективный ингибирующий эффект NaOH при pH=12 наблюдается в растворах с концентрацией  $c_{\text{NaCl}} < 10 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ .

2. Повышение температуры оборотной воды приводит к увеличению скорости коррозии в 2–4 раза. При температурах 50–60 °С общая скорость коррозии стали и чугуна становится значительной. Особенно возрастает скорость коррозии в зоне ватерлинии. Поэтому при использовании оборудования, изготовленного из стали Ст.3 и чугуна СЧ 18–36, температура оборотной воды не должна превышать 40 °С. Увеличение pH оборотной воды обуславливает снижение скорости коррозии указанных сплавов. В оборотной воде с  $c_{\text{NaCl}}=5,85 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  при pH=12 скорость коррозии этих металлов не превышает скорости коррозии в оборотной воде с  $c_{\text{NaCl}}=1,2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  при pH=7.

## Литература

1. Fang, H. Effects of Sodium Chloride Concentration on Mild Steel Corrosion in Slightly Sour Environments [Text] / H. Fang, B. Brown, S. Netic // CORROSION. – 2011. – Vol. 67, Issue 1. – P. 015001-1–015001-12. doi: 10.5006/1.3546847
2. Chinwko, E. M. Investigation of the effect of corrosion on mild steel in five different environments [Text] / E. M. Chinwko, B. O. Odio, J. L. Chukwunke, J. E. Sinebe // International Journal of Scientific & Technology Research. – 2014. – Vol. 3, Issue 7. – P. 306–310.
3. Ma, Y. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content [Text] / Y. Ma, Y. Li, F. Wang // Corrosion Science. – 2009. – Vol. 51, Issue 5. – P. 997–1006. doi: 10.1016/j.corsci.2009.02.009
4. Deyab, M. A. Cyclic voltammetric studies of carbon steel corrosion in chloride-formation water solution and effect of some inorganic salts [Text] / M. A. Deyab, S. T. Keera // Egyptian Journal of Petroleum. – 2012. – Vol. 21, Issue 1. – P. 31–36. doi: 10.1016/j.ejpe.2012.02.005
5. Desouky, H. E. Effect of Chloride Concentration on the Corrosion Rate of Maraging Steel [Text] / H. E. Desouky, H. A. Aboeldahab // Open Journal of Physical Chemistry. – 2014. – Vol. 04, Issue 04. – P. 147–165. doi: 10.4236/ojpc.2014.44018
6. Li, L. Effect of pH on pitting corrosion of stainless steel welds in alkaline salt water [Text] / L. Li, C. F. Dong, K. Xiao, J. Z. Yao, X. G. Li // Construction and Building Materials. – 2014. – Vol. 68. – P. 709–715. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.06.090
7. Larche, N. Crevice corrosion of duplex stainless steels in natural and chlorinated seawater [Text] / N. Larche, D. Thierry, V. Debout, J. Blanc, T. Cassagne, J. Peultier et. al. // Revue de Metallurgie. – 2011. – Vol. 108, Issue 7-8. – P. 451–463. doi: 10.1051/metal/2011080
8. Asaduzzaman, M. D. Effects of concentration of sodium chloride solution on the pitting corrosion behavior of AISI 304L austenitic stainless steel [Text] / M. D. Asaduzzaman, C. Mohammad, I. Mayeedul // Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly. – 2011. – Vol. 17, Issue 4. – P. 477–483. doi: 10.2298/ciceq110406032a
9. Ossia, C. V. Investigating Pitting Corrosion of Stainless Steel and Aluminium Using Scanning Vibrating Electrode Techniques and Electrochemical Noise Measurement [Text] / C. V. Ossia // International Journal of Mechanical Engineering and Applications. – 2016. – Vol. 4, Issue 2. – P. 71. doi: 10.11648/j.ijmea.20160402.16
10. Loto, R. T. Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media [Text] / R. T. Loto // J. Mater. Environ. Sci. – 2013. – Vol. 4, Issue 4. – P. 448–459.
11. Pilipenko, A. The study of inhibiting structural material corrosion in water recycling systems by sodium hydroxide [Text] / A. Pilipenko, H. Pancheva, A. Reznichenko, O. Myrgorod, N. Miroshnichenko, A. Sincheskul // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 2, Issue 1 (86). – P. 21–28. doi: 10.15587/1729-4061.2017.95989
12. Cicek, V. Corrosion Engineering [Text] / V. Cicek. – John Wiley&Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts, 2014. – 288 p. doi: 10.1002/9781118720837
13. Frankel, G. S. Pitting corrosion of metals [Text] / G. S. Frankel // Journal of the Electrochemical Society. – 1998. – Vol. 145, Issue 6. – P. 2186–2198. doi: 10.1149/1.1838615
14. Soltis, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review [Text] / J. Soltis // Corrosion Science. – 2015. – Vol. 90. – P. 5–22. doi: 10.1016/j.corsci.2014.10.006